

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-3729

(43) 公開日 平成11年(1999)1月6日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-152579
(22) 出願日 平成9年(1997)6月10日

(71) 出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72) 発明者 田村 正之
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72) 発明者 平塚 和也
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72) 発明者 数原 学
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 電解質の保持性が良好で安定性に優れたリチウム電池、特にサイクル寿命に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 融点50℃以上のフッ化ビニリデン系ポリマーとリチウム塩を溶解できる溶媒に可溶なポリマーをマトリックスとし、リチウム塩とリチウム塩を溶解できる溶媒とを含有するポリマー電解質を有するリチウム電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極及び電解質を有するリチウム電池において、前記電解質が、リチウム塩の溶質とリチウム塩を溶解できる溶媒とからなる溶液を含有し、前記溶媒に可溶なフッ素ポリマーとフッ化ビニリデンに基づく重合単位を含みかつ融点が 50°C 以上であるポリマーとのブレンドポリマーをマトリックスとするポリマー電解質であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】前記フッ化ビニリデンに基づく重合単位を含むポリマーと前記フッ素ポリマーとの重量比が $95/5 \sim 5/95$ である請求項1記載のリチウム電池。

【請求項3】ポリマー電解質に含有される溶媒が、炭酸エステルである請求項1又は2記載のリチウム電池。

【請求項4】ポリマー電解質が、リチウム塩を溶解した溶液を $30 \sim 90$ 重量%含有する請求項1、2又は3記載のリチウム電池。

【請求項5】前記フッ化ビニリデンに基づく重合単位を含むポリマーが、フッ化ビニリデンに基づく重合単位を 80 モル%以上含有する請求項1、2、3又は4記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリマー電解質を使用したリチウム電池、特に電解液の保持性が高く、サイクル寿命に優れるリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電極活物質としてアルカリ金属、アルカリ金属イオンを吸蔵、放出可能な材料を用いる電池が高エネルギー密度を有するものとして注目されており、なかでもリチウム二次電池は特にエネルギー密度が高いため、電子機器の電源として広く用いられている。

【0003】一次電池及び二次電池に液状である電解液を用いる場合、漏液及び可燃性電解液の着火性低減に対する対策が工夫されている。近年、これらの問題に対する対策及び電池のフィルム状化による電子機器への組み込み性の向上とスペースの有効利用等の見地より、ポリマー電解質が提案されている（特表平8-507407、特表平4-506726）。

【0004】そのなかで、ポリエチレンオキッド系ポリマー電解質は電気化学的には安定であるが、有機電解液の溶媒の保持性が低い難点がある。三次元構造のポリアクリレート系ポリマー電解質は、溶媒の保持性はよいが電気化学的に不安定で 4V 級電池には適さない。

【0005】ポリフッ化ビニリデンからなるポリマー電解質は電気化学的に安定であり、フッ素原子を含むのでポリマーが燃えにくい特徴があるが、ポリマー電解質の温度を上げると電解液がポリマーよりにじみ出る。これに対し、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマーを使用することによりこの問題を解決する試みもある。

【0006】さらに、従来のポリマー電解質使用リチウム二次電池は、充放電サイクル耐久性が液体電解質を用いた電池より劣る欠点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定のポリマー電解質を採用することにより、電解質の保持性がよく、安定でイオン伝導性が高く、特にリチウム二次電池として使用するときの充放電サイクル耐久性が優れたリチウム電池を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極、負極及び電解質を有するリチウム電池において、前記電解質が、リチウム塩の溶質とリチウム塩を溶解できる溶媒とからなる溶液を含有し、前記溶媒に可溶なフッ素ポリマーとフッ化ビニリデンに基づく重合単位を含みかつ融点が 50°C 以上であるポリマーとのブレンドポリマーをマトリックスとするポリマー電解質であることを特徴とするリチウム電池を提供する。

【0009】本発明のリチウム電池は、一次電池、二次電池のいずれの電池としても使用できる。特に二次電池として使用する場合は、負極へのリチウムの析出がなく安全であることを考慮すると、負極にリチウムの層間化合物を用いるいわゆるリチウムイオン二次電池が好ましい。

【0010】本発明の電池のポリマー電解質のマトリックスを構成するブレンドポリマーにおいて、融点が 50°C 以上のフッ化ビニリデンに基づく重合単位を含むポリマー（以下、本明細書では融点が 50°C 以上のフッ化ビニリデン系ポリマーという）とリチウム塩を溶解できる溶媒に可溶なフッ素ポリマーの割合は、フィルムを形成するための有機溶媒へのマトリックスの溶解性又は分散性、マトリックスのリチウム塩溶液との混和性及びリチウム塩溶液の保持性、ポリマー電解質の集電体金属への接着性、強度、成形性、ハンドリング性、マトリックスの入手の容易性などにより適宜選定できる。

【0011】本発明においては、融点が 50°C 以上のフッ化ビニリデン系ポリマーとリチウム塩を溶解できる溶媒に可溶なフッ素ポリマーとの重量比は、 $95/5 \sim 5/95$ が好ましい。片方のポリマーが極端に少ないと少ないほうのポリマーの特性が発現しない。

【0012】特に融点が 50°C 以上のフッ化ビニリデン系ポリマーが $95/5$ より多いと結晶性と疎油性が高くなり、電解液がポリマー中に侵入しにくくなったり、ポリマー電解質の電気伝導度が低くなり好ましくない。

【0013】また、リチウム塩を溶解できる溶媒に可溶なフッ素ポリマーが $95/5$ より多いとポリマー電解質の柔軟性が高くなり強度が低下するので好ましくない。より好ましくは、 $95/5 \sim 10/90$ が用いられる。さらに好ましくは $90/10 \sim 20/80$ の範囲が用いられる。

【0014】本発明において、融点が50℃以上のフッ化ビニリデン系ポリマーとしては、フッ化ビニリデンホモポリマー及び、フッ化ビニリデンを他のモノマーと重合したコポリマーを使用でき、リチウム塩を溶解できる溶媒には不溶である。他のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロアセトン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、（パーフルオロブチル）エチレン、（パーフルオロオクチル）プロピレン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ビニルカーボネート、エチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ビバリン酸ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、Veova-9及びVeova-10（商品名、シェル社製）、エチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、ノルボルナジエン、クロトン酸及びそのエステル、アクリル酸及びそのアルキルエステル、メタクリル酸及びそのアルキルエステル等が挙げられる。それらを2種以上組み合わせて使用して、融点が50℃以上のフッ化ビニリデン系ポリマーを3元以上のポリマーとすることもできる。

【0015】しかし、融点が50℃以上のフッ化ビニリデン系ポリマー中のフッ化ビニリデンに基づく重合単位の含有量が減少するとポリマー電解質の高温での強度が低下するため、フッ化ビニリデンに基づく重合単位を80モル%以上含有するコポリマー又はフッ化ビニリデンに基づく重合体のホモポリマーが好ましい。フッ化ビニリデンに基づく重合単位が90モル%以上であるポリマーはより好ましい。

【0016】また、本発明においては、リチウム塩を溶解できる溶媒に可溶なフッ素ポリマーの一部を該溶媒に可溶な炭化水素系ポリマーと50重量%未満の割合で置き換え、ポリマー電解質のマトリックスを融点が50℃以上のフッ化ビニリデン系ポリマーとフッ素ポリマーと融点が50℃以上の炭化水素系ポリマーとのブレンドポリマーとすることもできる。

【0017】該炭化水素系ポリマーとしては、ポリアクリル酸エステル、ポリエチレンオキシド、ポリ（エチレンオキシド/プロピレンオキシド）コポリマー、ポリカプロラクトン、ポリカーボネート、ポリシロキサン、ポリフォスファゼン等が挙げられる。

【0018】本発明で使用する融点が50℃以上のフッ化ビニリデン系ポリマーの分子量は1万～100万が好ましい。分子量が100万を超えると、溶解粘度が著しく高くリチウム塩溶液との均一混合が困難となったり、リチウム塩溶液の保持量が少なくなりポリマー電解質の電気伝導度が低下するので好ましくない。一方、1万未満であると、ポリマー電解質の機械的強度が著しく低下するので好ましくない。特に好ましくは3万～80万が採用される。

【0019】一方、リチウム塩を溶解できる溶媒に可溶なフッ素ポリマーの分子量も小さすぎるとリチウム塩を溶解できる溶媒の保持性が十分でないため、2千～100万の範囲にあることが好ましく、特に、5千～80万が好ましい。

【0020】本発明におけるリチウム塩溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0021】本発明では上記炭酸エステルを単独で又は2種以上を混合して使用できる。他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活性物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

【0022】本発明で使用するリチウム塩としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。

【0023】本発明におけるリチウム塩溶液は、リチウム塩を前記溶媒に0.2～2.0mol/lの濃度で溶解するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、ポリマー電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5mol/lが選定される。

【0024】本発明では、マトリックス中に前記リチウム塩溶液が均一に分布したポリマー電解質を使用するが、ポリマー電解質中のリチウム塩溶液の含有量は30～90重量%が好ましい。30重量%未満であると電気伝導度が低くなるので好ましくない。90重量%を超えるとポリマー電解質が固体状態を保てなくなるので好ましくない。特に好ましくは40～80重量%が採用される。

【0025】本発明におけるポリマー電解質は種々の方法で作製できる。例えば、マトリックスを形成するブレンドポリマーを有機溶媒に溶解又は均一に分散させ、リチウム塩を溶媒に溶解させた溶液と混合する（以下、この混合液をポリマー電解質形成用混合液という）。この2種の溶液を混合し、ガラス板上にバーコート又はドクターブレードによる塗布、キャスト又はスピンコートした後、乾燥して主として前記ブレンドポリマーを溶解又は分散させた有機溶媒を除去し、ポリマー電解質フィルムを得る。乾燥時にリチウム塩溶液に用いた溶媒が一部蒸発する場合は、該フィルムに新たにその溶媒を含浸させるか又はフィルムをその溶媒蒸気に暴露して所望の組

成にする。

【0026】前記ブレンドポリマーを溶解又は分散させる有機溶媒としては、テトラヒドロフラン（以下、THFという）、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、N-メチルピロリドン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル等が使用できるが、乾燥により選択的にこの有機溶媒を除去するため、THF、アセトン等の沸点100℃以下の揮発性の有機溶媒が好ましい。

【0027】本発明における負極活物質は、一次電池の場合はリチウムイオンを放出可能な材料であり、二次電池の場合はリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料である。これらの負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

【0028】炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。

【0029】本発明における正極活物質は一次電池の場合はリチウムイオンを吸蔵可能な物質であり、二次電池の場合はリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質である。例えば、周期表4族のTi、Zr、Hf、5族のV、Nb、Ta、6族のCr、Mo、W、7族のMn、8族のFe、Ru、9族のCo、10族のNi、11族のCu、12族のZn、Cd、13族のAl、Ga、In、14族のSn、Pb、15族のSb、Bi及び16族のTe等の金属を主成分とする酸化物及び複合酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物、オキシハロゲン化合物、前記金属とリチウムとの複合酸化物等が使用できる。また、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、又はそれらのコポリマー等の導電性高分子材料も使用できる。

【0030】本発明では、リチウムを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質に使用した二次電池とする場合、負極及び／又は正極にリチウムを含有させる。一般的には正極活物質の合成時にリチウム含有化合物とし、正極活物質の固体マトリックス中にリチウムを含有させておく。また、電池組立前に負極に化学的又は電気化学的方法でリチウムを含有させたり、電池組立時にリチウム金属を負極及び／又は正極に接触させて組み込むといった方法でリチウムを含有させることもできる。

【0031】正極活物質に使用するリチウム含有化合物としては、特にリチウムとマンガンの複合酸化物、リチウムとコバルトの複合酸化物、リチウムとニッケルの複合酸化物が好ましい。

【0032】本発明における正極及び負極は、活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥して得ることが好ましい。より好ましくは、前記正極及び負極にポリマー電解質形成用混合液を含浸させるか又は塗布し、電極層の内部までポリマー電解質を浸透させる。また、ポリマー電解質形成用混合液をスラリーに混合してから金属箔集電体に塗布して電極を形成してもよい。

【0033】また、本発明では、前記コポリマーを有機溶媒に溶解又は分散させずに多孔質フィルム状に形成し、活物質を含むスラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥して得た正極及び負極の間にはさみ、その後にリチウム塩溶液を吸収せしめて電池素子を形成することもできる。

【0034】本発明のリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0035】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0036】【例1】融点50℃以上のフッ化ビニリデン系ポリマーとしてポリフッ化ビニリデン（呉羽化学工業社製、商品名：KF#1100、融点177℃、MF R（メルトフローレート）1.0g/10min（230℃、2.16kg））を使用し、リチウム塩を溶解できる溶媒に可溶なポリマーとしてフッ化ビニリデンに基づく重合単位とヘキサフルオロプロピレンに基づく重合単位とからなるコポリマー（アウジモント社製、商品名：テクノフロンNML）を使用した。

【0037】アルゴン雰囲気中で、ポリフッ化ビニリデン5重量部をメチルエチルケトン16重量部に攪拌しながら60℃に加熱して溶解させた。一方、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロペンコポリマー5重量部を同様にメチルエチルケトン16重量部に溶解させ、2つの溶液を混合し均一なブレンドポリマー溶液を得た。これを溶液1とする。

【0038】次にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比で1/1に混合した溶媒にLiPF₆を1mol/lの濃度でアルゴン雰囲気中で溶解した。これを溶液2とする。

【0039】21重量部の溶液1に5重量部の溶液2を加え、60℃に加熱し攪拌した。この混合溶液をガラス板上にバーコートにて塗布し、40℃で1時間乾燥してメチルエチルケトンを除去し、厚さ100μmの透明なポリマー電解質フィルムを得た。このフィルムの組成は、ブレンドポリマー、エチレンカーボネート／プロピレンカーボネート混合溶媒、LiPF₆が重量比で50/44.3/5.7であった。

【0040】このフィルムをガラス基板より剥離し、交流インピーダンス法により電気伝導度を25℃、アルゴ

ン雰囲気中で測定した。電気伝導度は $6.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0041】正極活物質として LiCoO_2 粉末を11重量部、導電材としてアセチレンブラックを1.5重量部、上記ブレンドポリマー6重量部、溶液2を11重量部、及びアセトン70重量部をアルゴン雰囲気中で混合し、攪拌しながら加温してスラリを得た。このスラリを厚さ $20 \mu\text{m}$ で表面を粗面化したアルミニウム箔にバーコートにて塗布、乾燥し、正極を得た。

【0042】負極活物質としてメソフェーズカーボンファイバ粉末（平均直径 $8 \mu\text{m}$ 、平均長さ $50 \mu\text{m}$ 、(002)面間隔 0.336 nm ）12重量部、上記ブレンドポリマー6重量部、溶液2を11重量部、及びアセトン70重量部をアルゴン雰囲気中で混合し、攪拌しながら加温してスラリを得た。このスラリを厚さ $20 \mu\text{m}$ で表面を粗面化した銅箔にバーコートにて塗布、乾燥し、負極を得た。

【0043】上記ポリマー電解質フィルムを 1.5 cm 角に成形し、これを介して有効電極面積 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の正極と負極を対向させ、厚さ 1.5 mm で 3 cm 角の2枚のポリテトラフルオロエチレン背板で挟み締め付け、その外側を外装フィルムで覆うことによりリチウムイオン二次電池素子を組み立てた。この操作もすべてアルゴン雰囲気中で行った。

【0044】充放電条件は、 0.5 C の定電流で、充電電圧は 4.2 V まで、放電電圧は 2.5 V までの電位規制で充放電サイクル試験を行った。その結果、500サイクル後の容量維持率は90%であった。

【0045】【例2】フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマーのかわりにテトラフルオロエチレン／プロピレン／フッ化ビニリデンコポリマー（旭硝子社製、商品名：アプラス200S、分子量約20万）を用いた以外は例1と同様にして厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリ

マー電解質フィルムを得た。このフィルムの電気伝導度を例1と同様にして測定したところ、 $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0046】このポリマー電解質を用いた以外は例1と同様にして電池素子を組み立て、例1と同様に充放電サイクル試験を行った。500サイクル後の容量維持率は92%であった。

【0047】【例3】フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマーのかわりにポリ（メトキシエチルアクリレート）を用いた以外は例1と同様にして厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリマー電解質フィルムを得た。このフィルムの電気伝導度を例1と同様にして測定したところ、 $7.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0048】このポリマー電解質を用いた以外は例1と同様にして電池素子を組み立て、例1と同様に充放電サイクル試験を行った。500サイクル後の容量維持率は86%であった。

【0049】なお、ここで用いたポリ（メトキシエチルアクリレート）は 200 ml のオートクレーブにトルエン 80 g 、メトキシエチルアクリレートは 19.5 g 、ドデシルメルカプタン 0.05 g 、アゾビスイソブチロニトリル 0.1 g を仕込み、気相を窒素置換後、 60°C で10時間攪拌して合成したものであり、数平均分子量は75000である。

【0050】【例4】負極として厚さ $100 \mu\text{m}$ のリチウム／アルミニウム合金箔を用いた他は例2と同様にしてリチウム二次電池素子を組み立て、例2と同様に充放電サイクル試験を行った。500サイクル後の容量維持率は88%であった。

【0051】

【発明の効果】実施例の結果から明らかなように、本発明により、サイクル特性が優れた、ポリマー電解質使用二次電池が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 池田 克治
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内